

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **01003966 A**

(43) Date of publication of application: **09.01.89**

(51) Int. Cl

H01M 8/02

(21) Application number: **62157753**

(22) Date of filing: **26.06.87**

(71) Applicant: **HITACHI LTD**

(72) Inventor:
**KODAMA YOSHIAKI
OTSUKA KEIZO
TAKAHASHI TSUTOMU
TAKASHIMA TADASHI
OKAZAKI KIICHI**

(54) FUEL CELL WITH DRY SEAL STRUCTURE

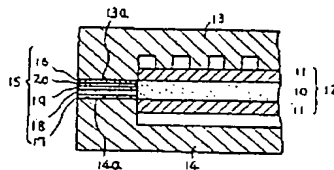
for a cell reaction part can be held.

(57) Abstract:

COPYRIGHT: (C)1989,JPO&Japio

PURPOSE: To increase gas sealing capability and high temperature strength, and to hold the surface pressure required for a cell reaction part by bonding a multi-stacked body which has good electric-insulating capability, gas sealing capability, and high temperature strength, and holds the surface pressure required for a cell reaction part between the flanges of a pair of separators.

CONSTITUTION: A multi-stacked body 15 which has good electric-insulating capability, gas sealing capability, and high temperature strength, and holds the surface pressure required for a cell reaction part is bonded between flanges 13a, 14a of a pair of separators 13, 14 which hold a unit cell 12 to form a dry sealing part. Since the multi-stacked body 15 is formed by bonding its each layer 16-20 in an atmosphere of temperature higher than cell operation temperature, the difference in thermal expansion of each layer at operation temperature is decreased or eliminated. By thermal stress relaxation, breakage and coming off are prevented. Gas sealing capability and high temperature strength are increased and the surface pressure required



⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭64-3966

⑬ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和64年(1989)1月9日

H 01 M 8/02

S-7623-5H

審査請求 有 発明の数 1 (全9頁)

⑮ 発明の名称 ドライシール構造を備えた燃料電池

⑯ 特 願 昭62-157753

⑰ 出 願 昭62(1987)6月26日

⑱ 発 明 者 児 玉 省 明 茨城県日立市幸町3丁目1番1号 株式会社日立製作所日立工場内

⑲ 発 明 者 大 塚 馨 象 茨城県日立市幸町3丁目1番1号 株式会社日立製作所日立工場内

⑲ 発 明 者 高 橋 務 茨城県日立市幸町3丁目1番1号 株式会社日立製作所日立工場内

⑲ 発 明 者 高 島 正 茨城県日立市幸町3丁目1番1号 株式会社日立製作所日立工場内

⑳ 出 願 人 株式会社日立製作所 東京都千代田区神田駿河台4丁目6番地

㉑ 代 理 人 弁理士 小川 勝男 外2名

最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称

ドライシール構造を備えた燃料電池

2. 特許請求の範囲

1. 電解質板を上下一対の電極板で挟持した単位電池と、この単位電池を上下より挟持する一対のセパレータとを有して成る燃料電池において、前記一対のセパレータのフランジ部間に、電気絶縁性、ガスシール性及び高温強度に優れ、電池反応部に必要面圧を保持し続けることのできる多積層接合体を一体的に接合したことを特徴とするドライシール構造を備えた燃料電池。

2. 多積層接合体が、アルミナ、ジルコニア等の電気絶縁層と、ニッケル、コバルト系金属層と、ニッケル、コバルト系ろう材層を有して成る特許請求の範囲第1項記載のドライシール構造を備えた燃料電池。

3. 電気絶縁層が、微量気孔含有絶縁層とち密絶縁層の2層構造である特許請求の範囲第2項記載のドライシール構造を備えた燃料電池。

4. 多積層接合体の各層の接合温度が、燃料電池の運転温度、もしくはその温度より若干高い温度である特許請求の範囲第2項記載のドライシール構造を備えた燃料電池。

5. ニッケル、コバルト系金属層と、ニッケル、コバルト系ろう材層において、アノードガス接触域はニッケル系、カソードガス接触域はコバルト系を用いる特許請求の範囲第2項記載のドライシール構造を備えた燃料電池。

6. 多積層接合体の積層構造が、電気絶縁層、ニッケル、コバルト系金属層、ニッケル、コバルト系ろう材層、ニッケル、コバルト系金属層をこの順に積層したものである特許請求の範囲第1項、第2項または第4項のいずれかに記載のドライシール構造を備えた燃料電池。

7. 多積層接合体の積層構造が、電気絶縁層、ニッケル、コバルト系金属層、ニッケル、コバルト系ろう材層、ニッケル、コバルト系金属層、電気絶縁層をこの順に積層したものである特許請求の範囲第1項、第2項または第4項のい

特開昭64-3966 (2)

れかに記載のドライシール構造を備えた燃料電池。

8. 多積層接合体中間部に、弾性体を配した特許請求の範囲第1項記載のドライシール構造を備えた燃料電池。

9. 弾性体が、金属中空リングである特許請求の範囲第8項記載のドライシール構造を備えた燃料電池。

10. 弾性体が、金属チューブである特許請求の範囲第8項記載のドライシール構造を備えた燃料電池。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、ドライシール構造を備えた燃料電池に関する。

〔従来の技術〕

従来、燃料電池は、電解質板を正極、負極の2枚の電極板で挟んだ単位電池を上下からガス流路を備えた一对のセパレータで挟持した構造より成り、上下一対のセパレータは前記電解質板と同等

法にして、これらセパレータの周囲端縁部間は直接電解質板が挟まれた状態になっており、運転状態に於いては、電解質板中の電解質が溶融して、ウエットシール部を形成し、このウエットシール部によりガスシールを行う構造のものであった。

しかしながら、ウエットシール部の効果を利用するためには、シール部に高面圧を加えなければならず、この為、内部の電極板及び電解質板に対して、過剰面圧となりすぎ、クリープ、シンタリング等の性能劣化要因を誘発する結果となっていた。

更に、過剰面圧により、構成部材が強固に拘束されるため、構成部材の熱伸び量差より生じる熱応力差による構成部材、殊に電解質板の割れを誘発し、ガスクロスオーバー現象を起こし、著しい性能劣化を起こすことがあった。

また、ウエットシール部の溶融塩が過剰となり、これが隣接するセパレータ端面に流出することで、前記単位電池を積層した場合、隣接単位電池との間の絶縁性が図れなくなり、液短絡現象を起こす

ことがしばしばあった。

以上のような問題点を解決する為、高強度部材の必要性がでてきた。

上記の問題点を考慮した燃料電池として、例えば特開昭60-180065号公報で開示しているように、セパレータ間に絶縁性スペーサを挿入することで、反応部への過剰面圧を防止し、部材保護を図る構造のものが提案されている。しかしながら、同時に、ウエットシール部への圧力も減少することになり、ウエットシール部の信頼性が低下していた。更に、ウエットシール部外周にスペーサを設置する為、セパレータを大型化する必要があった。

また、例えば特開昭60-246570号公報では、第8図に示すように、電解質板1を挟んで設けた一对の電極板2、2より成る単位電池3を、上下より挟持する一对のセパレータ4、5の周囲端縁部間（フランジ部4a、5a間）に、セラミックシール部6を接合して、ガスシール性を持たせた所謂ドライシール構造が提案されている。しかしながら、かかるドライシール構造によるときは、セ

ラミックスとセパレータの熱伸び量差が大きい為、セラミックス厚が厚いほど、内部に熱応力が発生し、セラミックシール部6の破壊、剥離の虞が十分にあり、ガスシール性についての信頼性が低かった。

また、前記セラミックシール部6の形成法においては、①セラミックペーストを使用した場合、焼結時にバインダ飛散による孔が残り、ガスシール性への信頼性を下げる。また、セパレータ間が片締めのままセラミックペーストを充填した時に、セラミックペーストがそのまま硬化し、電解質板への均一面圧が得られず、破壊へつながる虞もあった。②イオンブレーティングによるセラミックス厚さは、0.2～0.3mmが限度で、それ以上になると、セラミックシール部6の表面剥離を招く。③セラミック枠の拡散接合に於いては、

HIP（熱間等方圧加圧法）等の処理が必要となり、電極板、電解質板を挿入したままでは、それらに悪影響を及ぼすこととなる、といった問題があり、このような問題を解決できる別の形成法が

特開昭64-3966 (3)

必要であつた。

また、前記従来の形成法により形成したセラミックス部6は、厚みを制御することが難しく、電池に過剰あるいは不足面圧を与えることになり、電池反応を抑制する虞があり、厚みを制御できるドライシール構造が必要であつた。

〔発明が解決しようとする問題点〕

以上要するに、従来のドライシール構造技術では、セラミックスとセパレータの周囲端縁部（フランジ部）の熱伸び量差について配慮が為されておらず、セラミックスとフランジ部の界面、もしくは内部に引張応力が加わるような構造であり、一般的に引張り弱いセラミックスは、破壊や剥離を起こす虞があり、ガスをシールすることができないという問題があつた。

また、電部反応の面についても、必要な面圧を保持し続ける構造が採られておらず、単位電池の破損等の問題もあつた。

本発明の上述したような事情に鑑みて為されたもので、本発明の目的とするところは、ガスシ-

ル性に優れ、かつ高温強度に優れ、電部反応部に必要面圧を保持し続けることのできるドライシール構造を備えた燃料電池を提供することにある。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明は、前記目的を達成するため、単位電池を挟持する上下一対のセパレータのフランジ部に、電気絶縁性、ガスシール性及び高温強度に優れ、電池反応部に必要面圧を保持し続けることのできる多積層接合体を一体的に接合して、ドライシール部を形成したものである。

〔作用〕

ドライシール部を形成する多積層接合体の各層を、運転温度以上の温度雰囲気下で接合する為、それぞれの層は、運転温度状態においては、熱伸び量差を小さく、あるいは等しくすることができ、熱応力緩和を図ることができ、破損、剥離することがない。これにより、外部へのガスリークを引き起こすことが防止できる。

また、多積層接合体は一定圧に成り、中の単位電位が、一定寸法以上に圧縮されることがなく、

電池反応の安定化を図ることができる。

〔実施例〕

以下、本発明の一実施例を図面を参照しながら説明する。

第1図は、本発明の一実施例であるドライシール構造を備えた燃料電池の断面図であり、この実施例では、電解質板10を上下2枚の電極板11、11で挟んで成る単位電池12を、電解質板10より大きい上セパレータ13と下セパレータ14で上下から挟み、両セパレータ13、14のフランジ部13a、14a間に、多積層接合体15を一体的に接合して、ドライシール部を形成したものである。

前記多積層接合体15は、上セパレータ13のフランジ部13a面に形成したニッケル系金属あるいはコバルト系金属より成る金属層16と、下セパレータ14のフランジ部14a面に折出したチタンカーバイト折出層（図示せず）上に形成した1層目のセラミックス層17及び2層目のセラミックス層18と、この2層目のセラミックス層18の

上に形成したニッケル系金属あるいはコバルト系金属より成る金属層19と、この金属層19と前記金属層16との間に形成したニッケル系金属あるいはコバルト系金属より成るアモルファスろう材層20の各層を、燃料電池の運転温度、もしくはその温度より若干高い温度雰囲気下で接合して一体化したものである。

前記1層目のセラミックス層17と2層目のセラミックス層18は、共にアルミナ、ジルコニア等の電気絶縁層を為すものであつて、1層目のセラミックス層17は若干気孔を含むセラミックスから成る微量気孔含有絶縁層であり、2層目のセラミックス層18は緻密なセラミックスより成る緻密絶縁層である。

前記上セパレータ13のフランジ部13a面に形成されている金属層16と、この金属層16に相対向する下セパレータ14のフランジ部14a面に形成されている金属層19とは、前記アモルファスろう材層20により接合されている為、上下セパレータ13、14のフランジ部13a、

特開昭64-3966 (4)

14a面と多積層接合体15とが一体化したドライシール構造となる。

以下、そのドライシール構造の形成方法について説明する。

まず、例えばステンレス鋼などチタン、カーボンを含む耐高温性金属材料より成る下セパレータ14のフランジ部14a面に、若干気孔を含むセラミックスを約2mm厚さに溶射し、若干の気孔を有する一層目のセラミック層17を形成する。次いで、その上に0.2～0.3mm厚さに、超微粒セラミックス粒体を溶射し、緻密な2層目のセラミック層18を形成させる。

この緻密な2層目のセラミック層18を形成するに用いるセラミックスとしては、電解質に対して化学的に安定で、かつ高温絶縁性の優れている、アルミナ、ジルコニア等が好適である。

尚、通常下セパレータ14のフランジ部14a面と前記1層目のセラミック層17面の界面には、熱伸び量差による熱応力が発生し、前記セラミック層17の剥離、破損を惹起する虞があったが、

前述したように極薄なことから、セラミック層17上表面に働く引張応力と前述の圧縮応力との差は小さい為、両セラミック層17、18の剥離、破損の虞もない。

更にまた、溶射時に、フランジ部14a内部のチタン、カーボンが析出して、このフランジ部14a面とセラミック層17との界面に、チタンカーバイト析出層(図示せず)を形成することが既知であつて、そのチタンカーバイト析出層のチタンカーバイトの一部が、セラミック層17の前記若干の気孔内部に入り込んで粒成長し、このセラミック層17とチタンカーバイト層との接合を一段と強化している。と同時に、その時入り込んだチタンカーバイトにより前記気孔が埋められることから、セラミック層17のガスシール性は完備なものになる。

次に、前記セラミック層18上に、前述した温度条件により、Ni、Ni-Cr、Ni-Cr-AI-Y等のニッケル系金属あるいはCo、Co-Cr-AI-Y等のコバルト系金属を溶射して

その問題は次のような方法で解決できる。

即ち、セラミックスを溶射する下セパレータ14のフランジ部14a面の温度を、燃料電池の運転温度あるいは溶射温度まで加熱しておき(第2図の“X点”参照)、その上に、前記したようにセラミックスを溶射してセラミック層17を形成する。これにより、第2図に示すように、セラミック層17と下セパレータ14のフランジ部14aとの界面の熱伸び量を一致させることができ、界面での熱伸び量差による熱応力を緩和できる。したがって、前記セラミック層17の剥離、破損を防止することが可能となる。

尚、ヒートサイクル時、下セパレータ14のフランジ部14a側の縮み量が大きくなる為、前記セラミック層17とフランジ部14aの熱伸び量差による圧縮応力 σ (第2図参照)が、界面もしくはセラミック層17内部に働くことになるが、セラミックスは圧縮強度に優れている為、悪影響を惹起する虞はない。

また、前記セラミック層17、18の厚さは、

金属層19を形成する。

この時、第3図に示すように、カソードガス(酸化剤ガス)流路Kを有するカソード電極側カソードガス接触域)にコバルト系金属を溶射してコバルト系金属層19aを形成し、またアノードガス(燃料ガス)流路Aを有するアノード電極側(アノードガス接触域)にニッケル系金属を溶射してニッケル系金属層19bを形成する必要がある。というのは、カソード電極側にニッケル系金属層を形成すると、そのニッケル系金属は、電解質に対して耐腐食性があるが、酸化されやすく、セラミック層18との間に、密着性の弱い酸化被膜層を形成する虞がある為、上述したように、カソード電極側には、コバルト系金属層19aを、またアノード電極側には、電解質に対して耐食性のあるニッケル系金属層19bをそれぞれ形成する配慮が必要となるのである。

同様に、例えばステンレス鋼などチタン、カーボンを含む耐高温性金属材料より成る上セパレータ13のフランジ部13a面にも、上述した配慮

特開昭64-3966(5)

(第3図参照)のもとに、前記温度条件により、Ni, Ni-Cr, Ni-Cr-Al-Y等のニッケル系金属あるいはCo, Co-Cr-Al-Y等のコバルト系金属を溶射して金属層16を形成する。

次いで、前記金属層19と16との間に、ニッケル系金属あるいはコバルト系金属のシート状にしたアモルファスろう材層20を敷き詰める。

この時、第3図で説明したと同様の理由により、第4図に示すように、カソードガス(酸化剤ガス)流路Kを有するカソード電極側(カソードガス接触域)にコバルト系金属を基材とするコバルト系金属アモルファスろう材層20aを形成し、またアノードガス(燃料ガス)流路Aを有するアノード電極側(アノードガス接触域)にニッケル系金属を基材とするニッケル系金属アモルファスろう材層20bを形成する必要がある。

尚、上下セパレータ13, 14のフランジ部13a, 14a面間に溶融して形成した金属層16, 19の表面は、若干の変形が生じているが、

要な、電解質板10の縮み量に等しい間隙である。つまり、単位電池12はある程度の面圧を受けていなければならない、その面圧によつて収縮させる電解質板10の厚み寸法と、フランジ部間の多積層接合体15厚み寸法が等しくなるように、多積層接合体15の厚み寸法を決定してある。これにより、電解質板10に必要以上の面圧をかけることを防止することができる為、割れ等の発生を抑制することができる効果がある。

上下セパレータ13, 14の多積層接合体15が密着した時点で、前記多積層接合体15を電池運転温度より若干高い温度まで加熱して、ろう付けを行う。これにより、前述したろう付けの効果が得られ、電池運転温度にした際には、アモルファスろう材層20が固相化し、完全なドライシール部が完成する。

尚、前述してきた、溶射、ろう付け作業は全て、真空中もしくは、不活性ガス雰囲気中で行うことが必要である。

以上により、高温時に高強度性を発揮するドラ

このアモルファスろう付けにより、その変形は吸収される。

また、アモルファスろう材は、ろう付け時の流動性に優れている為、ろう付け時の不良が少なく、気孔などを防止でき、良好なガスシール性を得ることができる。

以上により、多積層接合体15を形成することができる。

かようにして、フランジ部13a面に溶射形成した金属層16を備えた上セパレータ13とフランジ部14a面に溶射形成したセラミック層17, 18及び金属層19を備えた下セパレータ14とを組み合わせ、中に単位電池12を挿入し、かつ前記金属層16と19との間にアモルファスろう材層20を敷き詰める。

尚、中に単位電池12を挿入した時に、前記アモルファスろう材層20を挟持する金属層16と19との間に若干の間隙を形成するようにしてある。この間隙は電解質板10と電極板11との密着性を良好にし、電池反応を向上せしめる為に必

イシール構造を得ることができ、安定した電池性能を確保できる。

第5図は他の実施例を示すもので、この実施例では、上下セパレータ13, 14のフランジ部13a, 14a間に、前述した方法により溶射形成した、下から順にセラミック層17及び18、金属層19、アモルファスろう材層20、金属層16、セラミック層18及び17の各層を積層して成る多積層接合体21を、一体的に接合してドライシール部を設けたものである。この実施例によれば、セラミック層の厚さが一段と厚くなり、高電圧に対する絶縁性が一層向上する。

また、第6図は更に他の実施例を示すもので、この実施例では、上下セパレータ13, 14のフランジ部13a, 14a間に、下から順にセラミック層17及び18、金属層19、アモルファスろう材層20、金属弾性体22、アモルファスろう材層20、金属層16より成る多積層接合体23を、一体的に接合してその多積層接合体23に弾性を持たせたものである。

特開昭64-3966 (6)

前記金属製弾性体22は、例えばステンレス鋼などチタン、カーボンを含む耐高温性金属材料より成る金属中空リング、あるいは金属チューブ等であつて、その表面をニッケル系金属またはコバルト系金属等でメッキ処理して成るものである。また前記金属製弾性体22はニッケル系金属またはコバルト系金属等のアモルファスろう材層20、20を介して上下金属層16及び19に接合せしめてある為、ガスリークを惹起する虞は皆無である。

このように、多積層接合体23に弾性を持たせることにより、その多積層接合体23全体の収縮寸法を単位電池12に面圧を加えた時の電解質板10の縮み量に対応せしめることができる。多積層接合体23の収縮寸法と電解質板10の縮み量とを対応せしめることにより、電解質板10への過剰面圧の防止を図ることができ、割れなどの発生の抑制はもとより、金属製弾性体22の弾性作用によつて単位電池12を低面圧から徐々に締め付けることができる為、単位電池12を急激な荷

重から保護することができる。

第7図は第5図に示したドライシール構造を燃料電池のガス供給・排気配管24、24の継手に適用した絶縁継ぎ手構造の一例を示すものである。

第7図において、21は第5図に於けると同様の多積層接合体で、左から順にセラミック層17及び18、金属層19、アモルファスろう材層20、金属層16、セラミック層18及び17より成る。この多積層接合体21が、配管24、24のフランジ25、25間に接合されている。これにより、燃料電池との電気的絶縁性及びガスシール性が完全に図られる。その結果、燃料電池からの電気漏洩を完全に防止でき、安定したガス流量を燃料電池へ供給できる。

尚、上述したところより明らかなように、ガスはアノードガス（燃料ガス）とカソードガス（酸化剤ガス）に分かれており、アノードガスには若干の電解質も含まれている為、アノードガス接触域側に設ける多積層接合体中の金属層及びアモルファスろう材層はニッケル系金属を使用している。

また、酸化防止の為、カソードガス接触域側に設ける金属層及びアモルファスろう材層はコバルト系金属を使用している。

〔発明の効果〕

前記実施例より明らかなように、本発明は上下一対のセパレータのフランジ部間のガスシール構造を、多積層接合体を用いたドライシール部により形成したものであるから、ドライシール部とフランジ部との熱伸び量差を小さくすることができる。つまり、多積層接合体の各層で発生する熱応力を緩和できるので、各層の剥離、破損を防止でき、安定したリーク防止を図ることができる。

また、アノードガス、カソードガスによつて、各層材質を変更することで、腐食防止を図ることができるので、長寿命の効果がある。

更に、多積層接合体の厚さを制御できるので、燃料電池を一定の厚みに制御することができ、即ち、必要面圧を保持し続けることができ、安定した電池性能を得ることができる。

また、多積層接合体の各層を溶射により形成す

る為、複雑なフランジ部面形状に対しても適用可能である。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の一実施例であるガスシール構造を備えた燃料電池の縦断面図、第2図はセパレータのフランジ部とセラミック層との熱伸び量の関係を示す特性図、第3図は金属層の配置例を示す横断面図、第4図はアモルファスろう材層の配置例を示す横断面図、第5図は本発明の他の実施例を示す燃料電池の縦断面図、第6図は本発明の更に他の実施例を示す燃料電池の縦断面図、第7図は本発明を適用した配管の絶縁継ぎ手構造の一例を示す断面図、第8図は従来のドライシール構造を備えた燃料電池の縦断面図である。

10…電解質板、11…電極板、12…単位電池、13…上セパレータ、13a…フランジ部、14…下セパレータ、14a…フランジ部、15、21、23…多積層接合体、16、19…金属層、19a…コバルト系金属層、19b…ニッケル系金属層、17、18…セラミック層、20…アモ

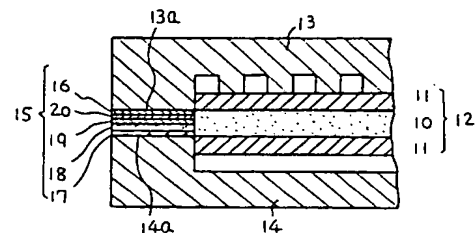
特開昭64-3966 (7)

ルファスろう材層、20a…コバルト系金属アモ
ルファスろう材層、20b…ニッケル系金属アモ
ルファスろう材層、22…金属製弾性体。

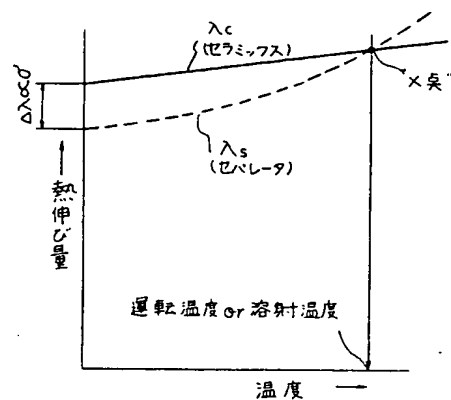
代理人 弁理士 小川勝男



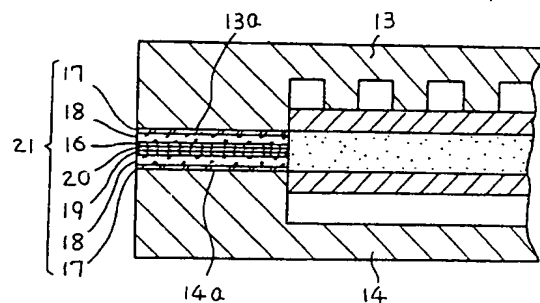
第1図



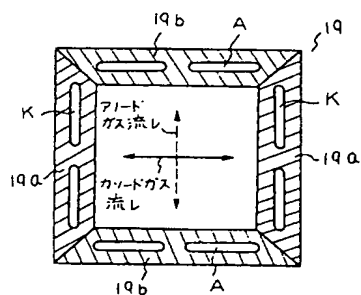
第2図



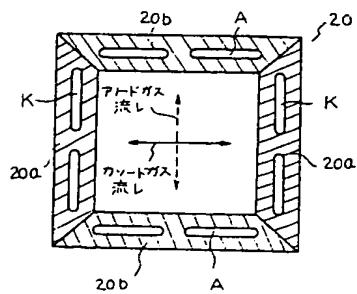
第5図



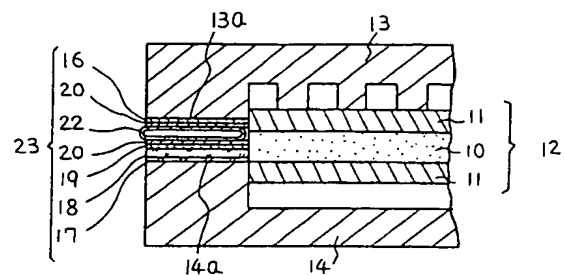
第3図



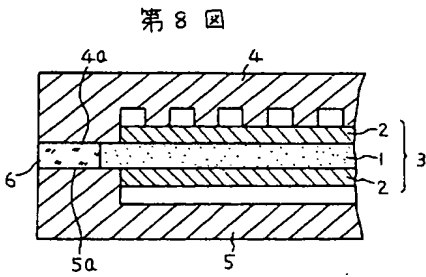
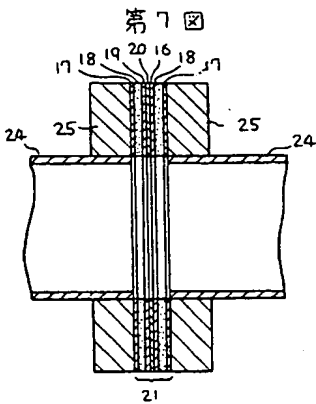
第4図



第6図



特開昭64-3966(8)



第1頁の続き

②発明者 岡崎 喜一 茨城県日立市幸町3丁目1番1号 株式会社日立製作所日立工場内

特開昭64-3966(9)

手続補正書(自発)

昭和62年9月24日

特許庁長官 小川 邦夫 殿

事件の表示

昭和62年 特許願 第 157753 号

発明の名称

ドライシール構造を備えた燃料電池

以上

補正をする者

事件との関係 特許出願人

〒 510 株式会社 日立製作所

専任
代理人



代理人

〒 100 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号

株式会社 日立製作所内 電話 東京212-1111(代表)

氏 名 (6650) 弁護士 小川 勝 男



補正の対象 明細書の発明の詳細な説明の欄

補正の内容 別紙の通り

1. 明細書第7頁第16行、「電部反応の」とあるを、「電池反応の」に訂正する。
2. 同第8頁第1行、「電部反応部」とあるを、「電池反応部」に訂正する。
3. 同頁第3行、「燃料電部」とあるを、「燃料電池」に訂正する。